

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-207123

(P2001-207123A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームド (参考)
C 0 9 D 185/00		C 0 9 D 185/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	B 4 H 0 2 0
5/08		5/08	Z 4 J 0 3 3
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
201/00		201/00	
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-268026 (P2000-268026)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(31) 優先権主張番号 特願平11-326093

(32) 優先日 平成11年11月16日 (1999.11.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 899000024

株式会社 先端科学技術インキュベーション  
センター  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新  
丸の内ビルディング6階

(72) 発明者 中島 章

埼玉県浦和市白鷺4丁目20番1号 白鷺西  
住宅4-102

(72) 発明者 渡部 俊也

神奈川県藤沢市鵠沼海岸6丁目15番7号

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

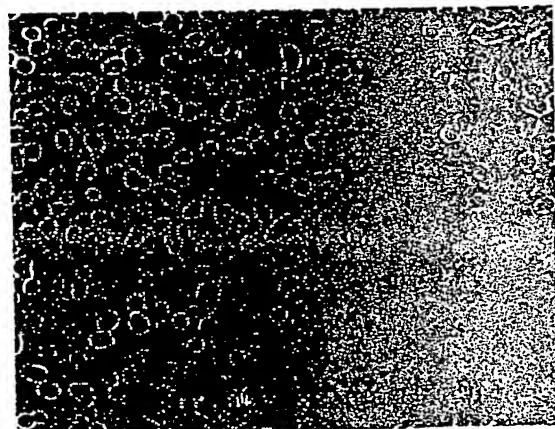
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高硬度高滑水性膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 滑水性と硬度を兼ね備えた膜構造体、およびその作製方法と塗布剤を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシド及び／又は一次粒子径100nm以下のゾルと、溶媒中でこれらと分相し且つ室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が溶剤に添加された溶液もしくはエマルションを作製し、これを基材に塗布して、室温から700℃までの温度範囲で熱処理することにより、平均孔径100nm～2μmの微小多孔を多数有する下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することにより滑水性を出す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 実用的な硬度と高滑水性とを併せ持つ高硬度高滑水性膜。

【請求項2】 以下の特性を備える高硬度高滑水性膜。  
接触角が $140^\circ$ 以上、  
7mgの液滴の転落角が $30^\circ$ 以下、並びに、  
硬度が、鉛筆硬度で3H以上。

【請求項3】 表面に平均孔径 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の微小孔を多数備える微小多孔層を備えた高滑水性膜である、請求項1または2に記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項4】 表面に撥水处理が施された、平均孔径 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の微小孔を多数備えた微小多孔層からなる高硬度高滑水性膜。

【請求項5】 透明膜である、請求項1から4のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項6】 分相を用いて形成された平均孔径 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の細孔を有する多孔質の下地層と、その表面の少なくとも一部に透明撥水層が形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性膜。

【請求項7】 表面が、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性膜。

【請求項8】 第1の表面粗さが $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲にあり、第2の表面粗さが $100\text{nm}$ 未満である、請求項7に記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項9】 第1の凹凸面が分相を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、分相又は含有粒子を用いて形成されたものである、請求項7または8に記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項10】 第1の凹凸面が、より大きな粒子径の粒子または凝集粒子を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、より小さな粒子径の粒子または一次粒子を用いて形成されたものである、請求項7または8に記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項11】 透明膜である、請求項7から10のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項12】 表面の少なくとも一部に撥水層が形成されている、請求項7から11のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項13】 光触媒が分散されている、請求項1から12のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【請求項14】 膜基材の原料液、所定の溶媒、及び、前記膜基材の原料液が固化した後に除去される物質とで、分相を形成したものからなる高硬度高滑水性膜形成用塗布剤の原液。

【請求項15】 金属アルコキシドと、所定の溶媒中で当該金属アルコキシドと分相し且つ室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添

加された溶液もしくはエマルションからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【請求項16】 金属アルコキシドと、一次粒子径 $100\text{nm}$ 以下のゾルと、所定の溶媒中でこれらと分相し且つ室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルションからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【請求項17】 前記ゾルがコロイダルシリカゾルからなる、請求項16に記載の高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【請求項18】 金属アルコキシドと、所定の溶媒中でこれと分相し且つ室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度で除去される特性を有する、分相状態での分散径が $100\text{nm}$ 以上の物質及び $100\text{nm}$ 未満の物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルションからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【請求項19】 請求項15から18のいずれかに記載の塗布剤を基材に塗布した後、室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度範囲で熱処理することにより微小多孔質の下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

【請求項20】 粒子径が $100\text{nm}$ 以上の粒子または凝集粒子と、粒子径が $100\text{nm}$ 未満の粒子または一次粒子とを含む、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【請求項21】 請求項20に記載の塗布剤を基材に塗布して、粒子径が $100\text{nm}$ 以上の粒子または凝集粒子により形成された、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、粒子径が $100\text{nm}$ 未満の粒子または一次粒子により形成された、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面をもつ下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

【請求項22】 平均孔径 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の微小孔を多数備える微小多孔層の表面に撥水处理を施すことによって高滑水性膜を作製する方法。

【請求項23】 第1の表面粗さを有する第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さで第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する基材表面に撥水处理を施すことによって高滑水性膜を作製する方法。

【請求項24】 第1の凹凸面が表面粗さ $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲にあり、第2の凹凸面が表面粗さ $100\text{nm}$ 未満である、請求項23に記載の方法。

【請求項25】 請求項19から24のいずれかに記載の方法において、フッ素系の撥水剤を塗布することを持つ方法。

【請求項26】 請求項15から18のいずれかに記載

の塗布剤を用い、前記分相の状態の調整及び／又は熱処理工程の調整を行うことにより、最終的に得られる滑水性膜の滑水性強度の調整及び／又は硬度の調整を行う方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、構造制御が容易で、優れた滑水性と硬度とを同時に備えた膜構造体およびその作製方法およびそれに用いられる塗布剤に関する。

【0002】

【従来の技術】多くの滑水性表面は、従来よりシリコン、やフッ素等で表面を処理することによって得られており、このような従来技術によって得られる滑水性表面は、水との接触角が $100\sim110^\circ$ 程度で、液滴の転落角は $20\text{mg}$ の液滴に対して $50\sim60^\circ$ 程度のものであった。そしてこの処理は、衣料品や車のガラス、塗装面等に対して既に実用化されている。

【0003】この一方で、低エネルギー表面に適当な構造を持たせることにより、その表面と水との接触面積を著しく小さくすることができ、接触角が $150^\circ$ 以上の極めて高い撥水性（超撥水性）を備える表面が得られるということが知られている。そして、この超撥水性表面がそのまま高い滑水性を示すのであれば、着雪雨滴防止、汚れ防止、防錆、電気絶縁性、離型性など様々な目的に対して、高い効果を期待することができる。

【0004】しかしながら、この超撥水性という性質と水滴が転落する性質（滑水性）との間には単純な相関関係があるというわけではなく、高い滑水性を付与するためには（わずかに数度の傾きで水滴が転落するほどにまで表面と水との抵抗を下げるためには）、表面が超撥水性を備えるというだけでは不十分である。

【0005】このようなことから、ほんの数度程度の傾きでも水滴が転落するほどの高い滑水性を表面に付与するべく本発明者らが研究を行った結果、超撥水性膜の表面を微細な凹凸構造とすることによって、わずか1度程度の傾きでも水滴が転落するほどの高い滑水性を有する膜（超撥水性膜）を得ることに成功した（特願平11-294636号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような超撥水性膜を得るためには、基本的には微細な凹凸構造を表面に形成することが必要となるので、このことに起因して膜自体の硬度が低下してしまい、それが超撥水性膜の実用化を遅延させる原因となっている。

【0007】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、構造制御が容易で、優れた硬度と滑水性とを同時に兼ね備えた膜構造体およびその製造方法、並びに、当該製造方法に用いられる塗布剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上のような目的を達成するために、本発明においては、平均孔径 $100\text{nm}\sim2\mu\text{m}$ の微小孔を多数有する微小多孔質の下地層を分相を用いて形成し、この下地層に撥水処理を行うことによって高硬度高滑水性膜を作製することを特徴とする。

【0009】また、本発明においては、超撥水性をさらに向上するために、基材の表面が、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されており、この下地層に撥水処理を行うことによって高硬度高滑水性膜を作製することを特徴とする。この二重表面粗さの面の形成においては、上記と同様の分相を用いて第1の凹凸面を形成するとともに、さら細かい分散径の分相、または、微粒子を用いて第2の凹凸面を形成することができる。

【0010】このような要求を満たす高硬度高滑水性膜の作製方法としては、たとえば、金属アルコキシド及び／又は一次粒子径 $100\text{nm}$ 以下のゾルと、溶媒中でこれらと分相し、且つ室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が、溶剤に添加された溶液もしくはエマルションを作製し、これを用いて常温（室温）で膜を作製した後、室温から $700^\circ\text{C}$ までの温度で一定時間保持し、上記物質を除去する方法を挙げることができる。更には、大きさ（粒子径）の異なる粒子の配合、あるいは、粒子の凝集径制御などでも上記要求を満たすことが可能である。

【0011】撥水処理は、フッ素やシリコン系の撥水剤またはこれらを適宜組み合わせたものを用いることが可能である。また、本発明に係る高硬度高滑水性膜に自己清浄性を付与するために、前記多孔質の下地層に光触媒を含有させることも可能である。

【0012】より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

【0013】（1）実用的な硬度と高滑水性とを併せ持つ高硬度高滑水性膜。

【0014】（2）次の特性を備える高硬度高滑水性膜。

40 接触角が $140^\circ$ 以上、 $7\text{mg}$ の液滴の転落角が $30^\circ$ 以下、並びに、硬度が鉛筆硬度で3H以上。なお、転落角について言えば、好ましくは $20^\circ$ 以下、より好ましくは $15^\circ$ 以下である。また、硬度について言えば、好ましくは鉛筆硬度で5H以上、より好ましくは鉛筆硬度で6H以上である。なお、これらの転落角及び硬度については、いずれも本発明を適用することにより達成できるものである。

【0015】（3）表面に平均孔径 $100\text{nm}\sim2\mu\text{m}$ の微小孔を多数備える微小多孔質を備えた高滑水性膜である（1）または（2）に記載の高硬度高滑水性膜。

【0016】(4) 表面に撥水処理が施された、平均孔径100nm~2μmの微小孔を多数備えた微小多孔層からなる高硬度高滑水性膜。

【0017】(5) 透明膜である(1)から(4)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【0018】(6) 分相を用いて形成された平均孔径100nm~2μmの細孔を有する多孔質の下地層と、その表面の少なくとも一部に透明撥水層が形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性膜。

【0019】(7) 表面が、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性膜。

【0020】(8) 第1の表面粗さが100nm~2μmの範囲にあり、第2の表面粗さが100nm未満である、(7)に記載の高硬度高滑水性膜。第2の表面粗さの下限値は特に限定しないが、該表面粗さによる凹部に空気を介在させて超撥水性をより向上させるという面、および、分相や微粒子含有を利用して第2の表面粗さを

実用的に形成するという面からは、第2の表面粗さの下限値は1nm程度、より好ましくは3nm程度である。

【0021】(9) 第1の凹凸面が分相を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、分相又は含有粒子を用いて形成されたものである(7)または(8)に記載の高硬度高滑水性膜。

【0022】(10) 第1の凹凸面が、より大きな粒子径の粒子または凝集粒子を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、より小さな粒子径の粒子または一次粒子を用いて形成されたものである(7)または

(8)に記載の高硬度高滑水性膜。

【0023】(11) 透明膜である、(7)から(10)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【0024】(12) 表面の少なくとも一部に撥水層が形成されている、(7)から(11)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【0025】(13) 光触媒が分散されている(1)から(12)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

【0026】このように光触媒(代表的には酸化チタン)を分散させる(好適には、微小多孔質の下地層に分散させる)ことにより、本発明の高硬度高滑水性膜に自己清浄性(特願平11-294637号)を付与することができる。

【0027】(14) 膜基材の原料液、所定の溶媒、及び、前記膜基材の原料液が固化した後に除去される物質とで、分相を形成したものからなる高硬度高滑水性膜形成用塗布剤の原液。

【0028】本発明においては、この原液を所定の溶剤に溶解させることにより、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤を作製する(具体的な態様の例は、下記の(15)

~(13)に示されている)。ここで、「膜基材の原料液」は、他の成分との間で分相を形成し得るものであって、かつ、最終的に得られる滑水性膜に実用的な硬度を与えることができるものであれば如何なるものであってもよく、一例としては、ゾルーゲル法の原料となる金属アルコキシドが挙げられる。また、「膜基材の原料液が固化した後に除去される物質」としては、室温から700℃までの温度で除去される特性を有する物質(特に、室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質)を一例として挙げるができる。

【0029】(15) 金属アルコキシドと、所定の溶媒中で当該金属アルコキシドと分相し且つ室温から700℃までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【0030】(16) 金属アルコキシドと、一次粒子径100nm以下のゾルと、所定の溶媒中でこれらと分相し且つ室温から700℃までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【0031】「室温から700℃までの温度で除去される特性」というのは、たとえば、かかる温度において分解、燃焼、昇華する特性のことを意味し、このような特性を備える物質群(たとえば、熱昇華性物質の一群)の中から、他の成分との間で分相を形成し得るものが適宜選択されることとなる。このようなものとしては、有機ポリマー(一般に、これは熱によって分解・燃焼する)であって、金属アルコキシドに不溶で、エタノールや酢酸エチルなどの所定の溶媒に溶解するようなものを挙げることができる。

【0032】(17) 前記ゾルがコロイダルシリカゾルからなる、(16)に記載の高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【0033】(18) 金属アルコキシドと、所定の溶媒中でこれと分相し且つ室温から700℃までの温度で除去される特性を有する、分相状態での分散径が100nm以上の物質及び100nm未満の物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【0034】(19) (15)から(18)のいずれに記載の塗布剤を基材に塗布した後、室温から700℃までの温度範囲で熱処理することにより微小多孔質の下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって前記基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

【0035】さらに本発明においては、以下のように異なる大きさの粒子を含有する塗布剤、およびその塗布剤を用いて高硬度高滑水性膜を形成する方法を適用することも可能である。

【0036】(20) 粒子径が100nm以上の粒子ま

たは凝集粒子と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子とを含む、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

【0037】(21)上記(20)に記載の塗布剤を基材に塗布して、粒子径が100nm以上の粒子または凝集粒子により形成された、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子により形成された、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面をもつ下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

【0038】さらに本発明においては、以下のような方法を採用できる。

(22)平均孔径100nm~2μmの微小孔を多数備える微小多孔質の表面に撥水处理を施すことによって高滑水性膜を作製する方法。

【0039】(23)第1の表面粗さを有する第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さで第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する基材表面に撥水处理を施すことによって高滑水性膜を作製する方法。

【0040】(24)第1の凹凸面が表面粗さ100nm~2μmであり、第2の凹凸面が表面粗さ100nm未満である、(23)に記載の方法。

【0041】(25)(19)から(24)のいずれかに記載の方法において、フッ素系の撥水剤を塗布することを特徴とする方法。

【0042】(26)(15)から(18)のいずれかに記載の塗布剤を用い、前記分相の状態の調整及び/又は熱処理工程の調整を行うことにより、最終的に得られる滑水性膜の滑水性強度の調整及び/又は硬度の調整を行う方法。

【0043】

【発明の実施の形態】本発明の理解を容易にするため実施の形態について具体的かつ詳細に説明する。良好な滑水性を得るためには、傾斜した面を液滴が転落する際の前進接触角(液滴の前進側における接触角)と後退接触角(液滴の後退側における接触角)の差を小さくすることが望ましく、そのためには膜に一定の粗さを付与し、その面を撥水化して空気の噛み込みによる寄与を多くすることが効果的である(Johnson Jr., R. E. & Dettre, R. H. Contact Angle Hysteresis, I. Study of an Ideal Rough Surface, Adv. Chem. Ser., 43, 112-135, (1963))。

【0044】具体的には、良好な滑水性を得るためには表面構造を針状にすることが最も望ましいが、そのような構造では表面の硬度を維持することができない。このようなことに鑑みて本発明者らは、滑水性と撥水性を維持し、且つ膜に実用可能な硬度を持たせるために、膜表

面の構造について鋭意検討を行った結果、金属アルコキシド及び/又は一次粒子径100nm以下のゾルと、溶媒中でこれらと分相し且つ室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が溶剤に添加された溶液もしくはエマルションを作製した。そして、これを用いて常温で膜を作製した後、室温から700℃までの温度で一定時間保持することにより、相分離に伴う平均孔径100nm~2μmの微小孔を多数有する微小多孔質の構造が形成され、これに撥水处理を行うことにより、硬度及び滑水性の点で優れた膜が作製できることを見出した。

【0045】本発明で得られる膜は、微小多孔質の膜であるため、滑水性や撥水性を損なうことなく高い硬度を得ることができている。膜の構成体は、大きさや溶解性の条件を満たしてさえいれば、複数の物質を組み合わせたものであってもよい。

【0046】本発明で使用可能な膜の材質は主に無機材料であるが、適当な硬度や耐熱性を有するものであれば有機材料であってもよい。膜の作製方法は、主にはスピンコート、ディップコート、スプレー法等の湿式法である。室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する物質も無機物であると有機物であるとに限定されない。

【0047】また、本発明においては、たとえば上記と同様の多孔層形成方法により基材の表面に第1の凹凸面を形成すると同時に、第1の凹凸面上にさらに細かい第2の凹凸面を形成した二重表面粗さを有する面を形成することもできる。この構造によって、さらに細かい空気介在層を形成して撥水性を一層高めつつ、高い表面硬度を同時に達成することが可能になる。第2の凹凸面を形成する第2の表面粗さを達成する方法としては、コロイダルシリカ等の微粒子を含有することによって形成する方法、前述の分相よりもさらに細かい分散径にて分相させた物質を、分解や燃焼、昇華により除去して、より細かい多孔構造を上のせする方法等を採用できる。

【0048】〔撥水剤〕撥水剤としては、フッ素やシリコン系の撥水剤またはこれらの組み合わせを用いることが可能であるが、フッ素を含有したものが表面エネルギーを低下させる効果が大きいために好ましく、特にフルオロアルキルシランが好ましい。その他、パーフルオロアルキルカルボン酸系、パーフルオロアルキルスルホン酸系、パーフルオロアルキルリン酸系等の表面処理剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表される各種フッ素系樹脂、フッ化グラファイト、フッ化ビッチ等も使用可能である。

【0049】撥水处理は、微小多孔質の下地層同様、湿式法が効率やコストの点で最も優れるが、原料によっては蒸着法やスパッタ法で行うようにしてもよい。

【0050】〔光触媒〕添加することが可能な光触媒材

料としては酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅のうち一種類若しくは複数を組み合わせて使用できる。これらの前駆体としては、これらの光触媒を加熱により生じる各種の無機、有機化合物が挙げられ、例えば酸化チタンの場合は水酸化チタン、チタンテトラプロポキシド等のチタンアルコキシド類、塩化チタン、硫化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、ビスシクロペンタジエニルチタン、ジカルボニルビスシクロペンタジエニルチタン、クロロビスシクロペンタジエニルチタン、ジクロロビスシクロペンタジエニルチタン、ジメチルビスシクロペンタジエニルチタン、トリクロロシクロペンタジエニルチタン、テトラベンジルチタンなどが挙げられる。

【0051】ここで、膜の構成体は大きさや溶解性の条件を満たしていれば、複数の物質を組み合わせたものであってもよいが、例えば酸化チタン光触媒については有機撥水剤を分解する性質を備えているため、酸化チタン光触媒を膜に入れる場合にはその濃度を2wt%程度に調整するか（これについては、後の実施例において検証される）、または、シリコン、アルミニウム、ジルコニウム等の酸化物または水酸化物もしくはそれらの混合物で基材を構成し、これらの基材の0.5~60wt%の範囲の量で酸化チタン光触媒を添加することが望ましい。光触媒の添加量がこれより多くなると光触媒活性は増加するが、撥水剤の耐久性は低下してしまうために接触角が短時間で低下することとなる。

【0052】〔滑水性〕超撥水性表面は表面と水との接触面積を著しく小さくすることができる。静的な撥水性は接触角で評価されるが、実用上は動的な撥水性、すなわち滑水性の方がより重要である。これは平坦な面を傾けた際に液滴が転落を開始する角度（転落角）や、その際の液滴と面がつくる前進接触角と後退接触角の差（ヒステリシス）で評価され、近年は接触角よりもこれらの指標を重要視する傾向が強い。接触角が高い固体表面の液滴の転落角が常に低いとは必ずしも限らず、接触角が高いにも関わらず高い転落角を示す場合もある。例えば、平滑なガラスにFAS-17 ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ )をコーティングすると、水接触角は105°程度、20mgの液滴での転落角は50°程度であるが、メチルトリメトキシシランをコートしたガラスでは水接

触角は64°程度と低いものの、20mgの液滴の転落角は約35°でFAS-17よりも低くなる。

【0053】〔用途〕実用的な硬度と優れた滑水性を併せ持つ膜は、これまで適当なものが得られていなかったが、本発明によってそのような膜が提供される。

【0054】本発明に係る実用的な硬度と優れた滑水性を併せ持つ膜は、自動車や新幹線等の乗り物の外装、船底塗料、外灯、台所及び台所用品、浴室や洗面所とその用品、漁業用網、ブイ、歯科用品、電気機器、住宅の床や外装、玄関ドア及びノブ、屋根、プール及びプールサ

イド、橋脚、門扉、ポスト、ベンチ、鉄塔、アンテナ、電線、ガレージ、テント、傘、レインコート、スポーツ用品およびスポーツ衣料、ヘルメット、靴や鞆などの皮革製品、カメラ、ビデオ、紙、スピーカー等の屋外拡声器や音響機器、カーテン、絨毯、ガソリンスタンド等の注油ノズル、精油所等の化学プラント、金属製工具類、釘やネジ、バケツ類等、広範囲に及ぶ応用が考えられる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

【0056】この実施例は、図1に示される3成分系の相図中の分相域内に入るように、溶媒、金属アルコキシド、及びポリマーの3成分の濃度を調整し、図2に示されるスキームに従って、分相を形成した。得られた分相は不均一系であり、図3に示されるように、アルコール（溶媒）とアルコキシドが溶解し合ったものの中にポリマーの微小粒子が分散したものが形成されたと考えられる。また、さらにシリカゾルを形成していたシリカ微粒子（たとえば、コロイダルシリカ）が分散していたと考えられる。

【0057】上記のような分相状態にある塗布剤を熱処理することにより、当該塗布剤の固化とポリマーの除去を行い、撥水处理を行った結果、図4に示されるような微小孔が多数存在する表面（微小多孔質の表面）が得られた（SEM写真）。なお、この微小孔の断面は、図5に示されるようなクレター状微小孔1を有する基材表面2が形成されたと考えられる。

【0058】上記のようなクレター状の微小孔1による基材表面の凹凸のみでも、超撥水性を得ることが可能であるが、シリカゾルを添加し、コロイダルシリカ等の微粒子を含有させることにより、上記表面凹凸上にさらに微小な凹凸を上らせることができる。このさらなる微小凹凸形成は、分相を用いる方法によっても形成可能であり、上記クレター状の凹凸形成用の分散ポリマーに比べ、さらに細かな分散径の分相形成物質を含有させ、それを熱処理によって除去することによっても形成可能である。

【0059】すなわち図6にモデル図を示すように、基材10の表面に、たとえば上述したようなクレター状の微小孔による第1の凹凸面11のみを形成した場合には、その個々の凹凸部における斜面12は比較的フラットな面になるものの、液滴13に対し優れた撥水性を呈する。

【0060】これに対し図7にモデル図を示すように、基材20の表面に、たとえば上述したようなクレター状の微小孔による第1の凹凸面21に加え、その上により細かい第2の凹凸面22を形成すると、液滴23に対しさらに優れた撥水性を発揮できるようになる。

【0061】実施例1

エタノール20g、テトラエチルオルソシリケート（T

EOS) 2 g、塩酸1.2 gを36時間混合し、加水分解した。この一方で、アクリルポリマーをエタノールに溶解し、固形分5.4%に調整した。そして、このアクリルポリマー/エタノール溶液を、TEOSの溶液に4 g添加し、更にエタノールを4 g添加した後、これにシリカゾル(コロイダルシリカ) 0.12 g添加することによって塗布液を調製した。この塗布液は、加水分解TEOSエタノール溶液中にアクリルポリマーが分散した分相を形成していた。

【0062】この分相塗布液をバイレックス(登録商標)ガラス上に1500回転でスピンコートし、コート-乾燥のサイクルを10回繰り返した後、500℃で30分焼成した。このようにして得られた膜には、当量の水で加水分解したフルオロアルキルシランを熱CVD法でコートすることによって撥水処理を施し、滑水性膜を作製した。

【0063】得られた滑水性膜は、平均細孔径1 μmのクレーター状の微小多孔構造を有しており、さらにその上にコロイダルシリカによるさらに細かい微小凹凸が形成されており、接触角は157°で、7 mgの液滴の転落角が6.5°、鉛筆硬度で8 Hの硬度を備える高硬度高滑水性膜であった。

【0064】比較例1  
アセチルアセトンアルミニウムのエタノール溶液(2.37 wt%)に硝酸含有ペーナイト0.24 wt%を分散したゾルをバイレックスガラス上にスピンコートで塗布した後、500℃のホットプレート上で20秒間焼成するというサイクルを5回繰り返し、透明膜を作製した。この透明膜を、当量の水で加水分解したフルオロアルキルシランの2%メタノール溶液に40分間を浸した後、140℃で20分間乾燥して撥水処理を行って滑水性膜を得た。

【0065】得られた滑水性膜は、平均細孔径200 nmの微小多孔構造を有しており、その接触角は155℃であったが、7 mgの液滴の転落角は30°程度であり、その硬度は鉛筆硬度で3 Bであった。

【0066】比較例2  
アクリルポリマーを添加しないで調製したということ以外は上記実施例1に係る塗布剤と同一の組成の塗布剤を単独で調製し、上記実施例と同じ方法で成膜及び撥水処理を行った。

【0067】得られた膜は、緻密透明で、硬度は鉛筆硬度で8 Hと高く、接触角は133°であったが、90°に膜を傾けても7 mgの液滴は転落せず、滑水性が発現していなかった。

【0068】実施例2

エタノール:10 g、濃HCl:0.6 g、テトラエチルオルソシリケート:1.0 gを19時間混合し、これにメチルエチルケトン(MEK)に親和性を示す市販のシリカゾル(粒径:15 nm)を添加して1500 rpmでスピンコートを行った。これに熱CVDで実施例1と同様の方法で撥水処理を行ったところ、水の接触角152°、7 mgの液滴の転落角30°、鉛筆硬度3 Hの高硬度超撥水膜が得られた。この膜は1次粒径15 nmのシリカゾルが600 nmの団粒構造を2次的に形成した二重粗さ構造となっていた。SEM写真を図3に示す。

【0069】比較例3

実施例2のMEK系シリカゾルの代わりに、エタノール中での分散性に優れたアルコール系シリカゾル(粒径:15 nm)を用いた。その結果、接触角は131°どまりで7 mgの液滴は90°傾けても転落しなかった。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、制御された構造の高硬度高滑水性膜を容易に作製することができる。これは各種の工業製品に好適に使用可能であり、広範囲の用途に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に係る溶媒、金属アルコキシド、及びポリマーの3成分からなる3成分系の相図を示した図である。

【図2】実施例1に係る分相の形成スキームを示した図である。

【図3】実施例1に係る、想定された分相の状態を示した図である。

【図4】実施例1によって得られた微小多孔質の表面のSEM写真を示した図である。

【図5】図4に示される微小孔の断面の想定図である

【図6】第1の凹凸面のみを有する基材を模式的に示した概略断面図である。

【図7】第1の凹凸面上に第2の凹凸面が形成された基材を模式的に示した概略断面図である。

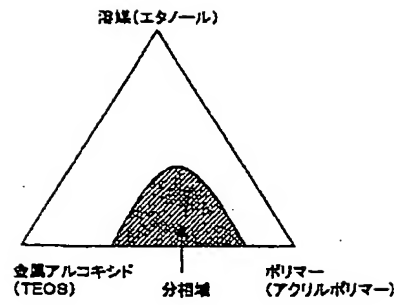
【図8】実施例2によって得られた膜表面のSEM写真を示した図である。

【符号の説明】

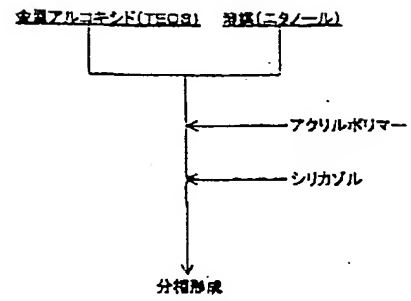
- 1 クレーター状の微小孔
- 2 基材表面
- 10、20 基材
- 11、21 第1の凹凸面
- 12 第1の凹凸面の斜面
- 13、23 液滴
- 22 第2の凹凸面



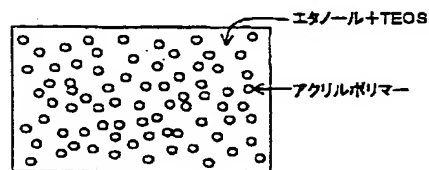
【図1】



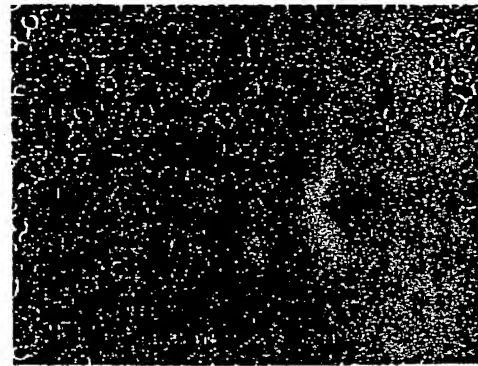
【図2】



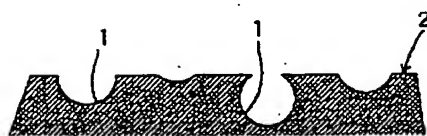
【図3】



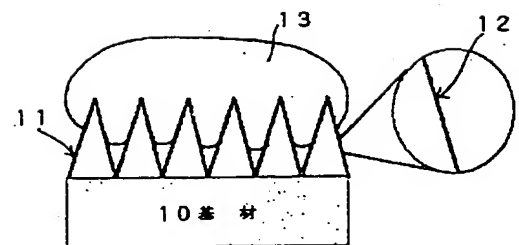
【図4】



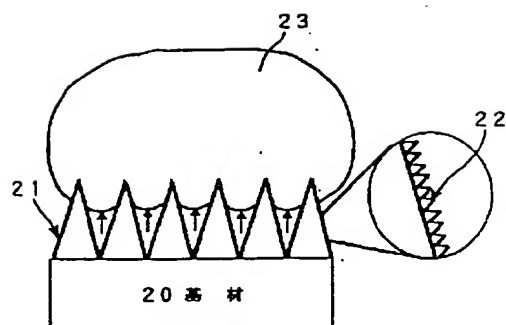
【図5】



【図6】



【図7】





【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 9 K 3/18	1 0 4	C 0 9 K 3/18	1 0 4
// C 0 9 D 133/00		C 0 9 D 133/00	
183/02		183/02	
(72)発明者 橋本 和仁		F ターム(参考)	4D075 AE03 B828Z B893Z CA02
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニ			CA34 CA36 CB06 CB33 DA06
ューシティ本郷台D棟213			DA23 DB01 DB13 DB14 DB16
(72)発明者 藤嶋 昭			DB18 DB20 DC01 DC08 DC11
神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5			DC15 DC18 DC24 DC38 EA07
			EA13 EA43 EB16 EB22 EB42
			EC01 EC03 EC08 EC53
			4H020 BA32 BA36
			4J038 CG141 DL021 DM021 HA446
			JA16 JA19 JC32 KA04 KA06
			KA08 MA07 MA10 NA01 NA07
			NA11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**